

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080207

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

---

(51)Int.CI. C08L 21/00  
C08K 3/34  
C08K 5/36

---

(21)Application number : 10-251056

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 04.09.1998

(72)Inventor : TSUKIGASE AZUSA  
KATO MAKOTO  
USUKI ARIMITSU

---

## (54) PRODUCTION OF CLAY-RUBBER COMPOSITE MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process for a clay-rubber composite material in which clay minerals can readily and inexpensively attain its uniform dispersion in the rubber.

SOLUTION: In this production process, a clay mineral that is organized with an organic onium ion, rubber, a clay mineral dispersant a vulcanizing agent are kneaded together and vulcanized to give a clay-rubber composite material in which the clay mineral is uniformly dispersed in the rubber. The clay mineral dispersant can form radicals by its own thermal decomposition to allow the radicals to bond to the rubber molecules and acts simultaneously as a vulcanization accelerator.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80207

(P2000-80207A)

(43)公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51)Int.Cl.  
 C 08 L 21/00  
 C 08 K 3/34  
 5/36

識別記号

F I  
 C 08 L 21/00  
 C 08 K 3/34  
 5/36

ラーマー (参考)  
 4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-251056  
 (22)出願日 平成10年9月4日 (1998.9.4)

(71)出願人 000003609  
 株式会社豊田中央研究所  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1  
 (72)発明者 月ヶ瀬 あずさ  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1 株式会社豊田中央研究所内  
 (72)発明者 加藤 誠  
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
 地の1 株式会社豊田中央研究所内  
 (74)代理人 100079142  
 弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

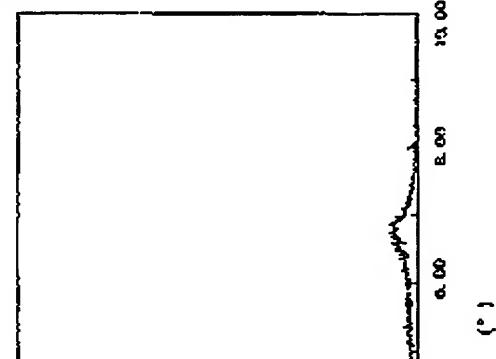
(54)【発明の名称】 粘土ゴム複合材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ゴム中の粘土鉱物の均一分散を容易かつ安価に行うことができる粘土ゴム複合材料の製造方法を提供すること。

【解決手段】 有機オニウムイオンにより有機化した粘土鉱物と、ゴムと、粘土鉱物分散剤と、加硫剤とを、混練した後加硫することにより、粘土鉱物が上記ゴム中に均一に分散してなる粘土ゴム複合材料を製造する方法である。粘土鉱物分散剤は、該粘土鉱物分散剤自身の熱分解によってラジカルを生じさせ該ラジカルをゴム分子に

(図1)



特開2000-80207

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機オニウムイオンにより有機化した粘土鉱物と、ゴムと、粘土鉱物分散剤と、加硫剤とを、混練した後加硫することにより、上記粘土鉱物が上記ゴム中に均一に分散してなる粘土ゴム複合材料を製造する方法であって、上記粘土鉱物分散剤は、該粘土鉱物分散剤自身の熱分解によってラジカルを生じさせ該ラジカルをゴム分子に結合させる性質を有すると共に、加硫促進剤としての性質を有することを特徴とする粘土ゴム複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、ゴム中に粘土鉱物を均一に分散させてなる粘土ゴム複合材料に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来より、ゴム材料の機械的性質、ガスバリア性等を改良するために、ゴム中に粘土鉱物を添加、混練した粘土ゴム複合材料の開発が検討されている。粘土ゴム複合材料の製造方法においては、ゴム中の粘土鉱物の均一分散をいかにして行うかという点が最も重要な課題としてあげられる。この点において、ゴムを熱水マレイン酸変性させることができることが有効であることが知られている。

## 【0003】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来のマレイン酸変性ゴムを用いた製造方法においては、マレイン酸処理によるコストの増大、変性処理による製造効率の低下等の問題がある。そこで、マレイン酸変性ゴムを用いなくとも、粘土鉱物をゴム中に容易に均一分散できる方法の開発が望まれていた。

【0004】 本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、ゴム中の粘土鉱物の均一分散を容易かつ安価に行うことができる粘土ゴム複合材料の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題の解決手段】 請求項1に記載の発明は、有機オニウムイオンにより有機化した粘土鉱物と、ゴムと、粘土鉱物分散剤と、加硫剤とを、混練した後加硫することにより、上記粘土鉱物が上記ゴム中に均一に分散してなる粘土ゴム複合材料を製造する方法であって、上記粘土鉱

10

2

オニウムイオンとしては、例えば、ヘキシリアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシリアンモニウムイオン、デシルアンモニウムイオン、オクタデシルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオン、トリメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムイオン、メチルオクタデシルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、メチルドデシルアンモニウムイオン、トリメチルヘキサデシルアンモニウムイオン、ジメチルヘキサデシルアンモニウムイオン、メチルヘキサデシルアンモニウムイオン等を用いることができる。

【0008】 また、不飽和有機オニウムイオンとしての、1-ヘキセニルアンモニウムイオン、1-ドデセニルアンモニウムイオン、9-オクタデセニルアンモニウムイオン（オレイルアンモニウムイオン）、9、12-オクタデカジエニルアンモニウムイオン（リノールアンモニウムイオン）、9、12、15-オクタデカトリエニルアンモニウムイオン（リノレイルアンモニウムイオン）等を用いることができる。

【0009】 上記粘土鉱物としては、粘土鉱物の層間を大きく膨潤させることができるように、粘土鉱物の陽イオンの交換容量が50～200ミリ当量（meq）/100gであることが好ましい。50ミリ当量（meq）/100g未満の場合には、オニウムイオンの交換が十分に行われず、粘土鉱物の層間を膨潤させることが困難な場合がある。一方、200ミリ当量（meq）/100gを越える場合には、粘土鉱物の層間の結合力が強固となり、粘土鉱物の層間を膨潤させることが困難な場合がある。

【0010】 また上記粘土鉱物としては、例えは、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、バイデライト、スティブンサイト、ノントロナイトなどのスマectサイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、又は膨潤性マイカがある。天然のものでも、合成されたものでもよい。

【0011】 次に、上記ゴムとしては、主鎖の炭素と炭素の結合部の数に対する不飽和結合の数の割合が50%

20

30

40

(3)

特開2000-80207

3

重合体)》，IR(イソブレンゴム)，NR(天然ゴム)，BR(ブタジエンゴム)，NBR(ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエン共重合体))，SBR(ステレン-ブタジエンゴム)，H-NBR(水素化ニトリルゴム)，FKM(フッ素ゴム)，ACM(アクリルゴム)，シリコーンゴム等がある。

【0013】次に、上記粘土鉱物分散剤としては、上記のごとく、粘土鉱物分散剤自身の熱分解によってラジカルを生じさせ該ラジカルをゴム分子に結合させる性質を有すると共に、加硫促進剤としての性質を有するものを用いる。粘土鉱物分散剤の具体例としては、例えば、チウラム系の加硫促進剤としての、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィド等がある。

【0014】また、例えば、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤としての、ベンタメチレンジチオカルバミン酸ビペリジン塩、ビペコリルジチオカルバミン酸ビペコリン酸、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ベンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第2鉄、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等を用いることもできる。

【0015】また、例えば、スルファンアミド系加硫促進剤としての、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルファンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルファンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルファンアミド、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルファンアミド等を用いることもできる。

【0016】また、例えば、チアゾール系加硫促進剤のうちの、2,2-ベンゾチアゾリルスルフィド系の加硫促進剤(略称MBTS)としての、ジベンゾチアジルス

4

鉛華を代表とする金属酸化物等を用いることができる。

【0018】次に、本発明の作用につき説明する。本発明においては、上記粘土鉱物を有機オニウムイオンにより有機化していると共に、上記特性を有する粘土鉱物分散剤を用いている。そのため、ゴム中の粘土鉱物の均一分散を容易かつ確実に行うことができる。

【0019】この理由は次のように考えられる。即ち、上記粘土鉱物分散剤は、これ自体の熱分解によりラジカルを生じさせる。このラジカルは非常に化学的活性に富み、ゴム分子と容易に結合する性質を有している。そのため、ラジカルによってゴム分子に結合した粘土鉱物分散剤の熱分解物は有機化粘土鉱物と結合する。加硫時にはゴム分子が高温により流動しているので、このゴム分子の流動に引きずられ、上記粘土鉱物分散剤の熱分解物と結合して有機化粘土鉱物は分散する。

【0020】また、上記粘土鉱物分散剤は加硫促進剤としての性質を有している。そのため、加硫剤と併用して加硫時間の短縮、加硫剤使用量の減量という作用効果が得られる。そして、これらの粘土ゴム複合材料の作用効果により、上記加硫工程において粘土鉱物をゴム中に均一分散させることができると考えられる。

【0021】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる粘土ゴム複合材料の製造方法につき説明する。本例においては、上記ゴムとしてE-PDM(エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体)を用いた粘土ゴム複合材料を6種類(実施例E11～E16)作製し、その特性を評価した。

【0022】本例における粘土ゴム複合材料の製造は、いずれも、有機オニウムイオンにより有機化した粘土鉱物と、ゴムと、粘土鉱物分散剤と、加硫剤とを、混練した後加硫することにより行った。また、上記粘土鉱物分散剤は、該粘土鉱物分散剤自身の熱分解によってラジカルを生じさせ該ラジカルをゴム分子に結合させる性質を有すると共に、加硫促進剤としての性質を有するものであって、実施例E11～E16においてそれぞれ異なる物質をそれぞれ用いた(表1)。

【0023】以下、上記製造方法を具体的に説明する。まず、原材料として以下のものを配合し、ロールを用いて混練した。

特開2000-80207

(4)

5

°Cで30分間加熱し、粘土ゴム複合材料としてのシート（厚み0.5mmと厚み2mm）を成形した。また、本例においては、比較のために、EPDMに加硫促進剤としてのジメチルシオカルバミン酸亜鉛を加えた比較例C1を準備した。また、この比較例C1には、上記（2）の有機化粘土鉱物を加えなかった。そして、上記と同様に加熱処理を行い、厚み0.5mmと2mmのゴムシートとなるよう作製した。

【0025】さらに比較のため、粘土鉱物分散剤としての作用効果を有さない加硫促進剤として2-メルカブトベンゾチアゾールを使用し、その他は上記実施例と同様とした比較例C2を準備した。この比較例C2も、上記と同様の製造方法によって、厚み0.5mmと2mmのゴムシートとした。

【0026】次に、各実施例E11～E16の粘土ゴム複合材料シート（厚み0.5mm）を用いて、ゴム中ににおける粘土鉱物の分散状態を調査した。具体的には、X線回折法により粘土ゴム複合材料中のモンモリロナイト（粘土鉱物）の層間距離を測定した。

【0027】その結果、モンモリロナイトの層間を示すピークは観察されず、あるいはモンモリロナイト層間を示すピークが低角側にシフトしており、モンモリロナイトはゴム中に均一に微分散あるいは均一に分散していることが分かった。ここで、微分散とは、モンモリロナイトの層が単一層となった状態で均一に分散した状態をいい、X線測定でモンモリロナイトのピークがない状態をいう。一方、上記分散とは、モンモリロナイト層が複数層重なった状態で均一に分散している状態をいい、X線測定でモンモリロナイトのピークが低角側にシフトして見られる状態をいう。

【0028】上記X線回折の結果の代表例を図1、図2\*  
(表1)

\*に示す。図1は実施例E11のX線回折チャート、図2は比較例C2のX線回折チャートである。図1より知られるごとく、実施例E1の場合には、モンモリロナイトのピークが見られず、これが十分に微分散していることが分かる。一方、図2より知られるごとく、比較例C2の場合には、モンモリロナイトのピークPが大きく現れており、モンモリロナイトが微分散或いは分散状態にないことが分かる。

【0029】次に、各実施例E11～E16の粘土ゴム複合材料シートと比較例C1、C2のゴムシートを用いて、機械的特性（厚み2mmのシートを使用）、ガスバリア性（厚み0.5mmのシートを使用）等を測定した。まず、破断強度（MPa）および破断伸び（%）を、JIS-K630の加硫ゴム試験方法内の引張試験の手法に準拠して、試験片ダンベル3号を用い、引張速度5.0mm/分の条件で測定した。

【0030】また、100%引張応力（MPa）は、JIS-K630の引張強度、伸び試験と同様な条件により測定した。また、貯蔵弾性率（MPa）は、歪み±0.5%，周波数10Hz、チャック間距離30mm、温度25°Cの条件により測定した。また、ガス透過性は単位時間あたりのN<sub>2</sub>ガス透過量を、測定ガス透過面積16.2cm<sup>2</sup>、温度60°Cという条件により測定した。

【0031】これらの測定結果を表1に示す。表1より知られるごとく、本発明品である実施例E11～E16の粘土ゴム複合材料は、いずれも、比較例C1、C2よりも、機械的性質およびガス透過性が大幅に改善された。

30 【0032】

【表1】

試料名	粘土鉱物分散剤 (加硫促進剤)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	100%引張応力 (MPa)	貯蔵弾性率 (MPa)	ガス透過係数 (#)
E11	テトラメチルチラムジスルフド	10.5	522	2.3	6.5	1.6×10 <sup>-9</sup>
E12	テトラメチルチラムモノスルフド	11.0	530	2.5	6.5	1.5×10 <sup>-9</sup>
E13	ジメチルシオカルバミン酸亜鉛	10.1	520	2.3	6.2	1.8×10 <sup>-9</sup>
E14	N-シクロヘキシル-2-ヘンゾチアソリル スルファンアミド	9.8	518	2.3	6.2	1.9×10 <sup>-9</sup>